

1714



Practitioner's Docket No. U 013559-6

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Re application of: Masahiro YATAKE  
Serial No.: 09/909,417 Group No.: 1714  
Filed: July 19, 2001 Examiner: - -  
For: SACCHARIDE-ALKYLENEOXY DERIVATIVE AND INK

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

**TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY**

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country: JAPAN

Application  
Number: 2000-219459

Filing Date: JULY 19, 2001

WARNING: "When a document that is required by statute to be certified must be filed, a copy, including a photocopy or facsimile transmission of the certification is not acceptable." 37 C.F.R. 1.4(f) (emphasis added).

RECEIVED  
SEP 26 2001  
TC 1700

**CERTIFICATE OF MAILING (37 C.F.R. 1.8a)**

I hereby certify that this correspondence is, on the date shown below, being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Date: September 20, 2001

Signature

Clifford J. Mass

(type or print name of person certifying)

(Transmittal of Certified Copy—page 1 of 2) 5-4



Reg. No. 30, 086

Tel. No.: (212) 708-1890

Customer No.: 00140

  
SIGNATURE OF PRACTITIONER

Clifford J. Mass

*(type or print name of practitioner)*

c/o Ladas & Parry

26 West 61<sup>st</sup> Street

P.O. Address

New York, N.Y. 10023

NOTE: *"The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent, if the foreign application is referred to in the oath or declaration, as required by § 1.63." 37 C.F.R. 1.55(a).*

RECEIVED  
SEP 26 2001  
TC 1700



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

#6

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年 7月19日

出願番号  
Application Number:

特願2000-219459

出願人  
Applicant(s):

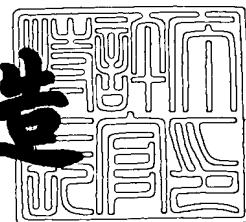
セイコーエプソン株式会社

RECEIVED  
SEP 26 2001  
TC 1700

2001年 7月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3067495

【書類名】 特許願

【整理番号】 J0080006

【提出日】 平成12年 7月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 矢竹 正弘

【特許出願人】

    【識別番号】 000002369

    【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

    【代表者】 安川 英昭

【代理人】

    【識別番号】 100093388

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鈴木 喜三郎

    【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 1 3 9

【選任した代理人】

    【識別番号】 100095728

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【選任した代理人】

    【識別番号】 100107261

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 013044

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711684

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 糖アルキレンオキシ誘導体及びインク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の式（1）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体。



〔式中、A は、C 3 ～ C 1 2 のアルドース、ケトース、糖アルコールから選ばれる糖の骨格を示し、EP は、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基を示し、n は、平均の繰り返し単位数を示す。〕

【請求項 2】 前記式（1）における平均の繰り返し単位数 n が、0. 5 ～ 1 0 であることを特徴とする請求項 1 に記載の糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体。

【請求項 3】 C 3 ～ C 1 2 のアルドース、ケトース、糖アルコールから選ばれる少なくとも一つの糖にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを反応させることを特徴とする下記の式（1）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体の製造方法。



〔式中、A は、C 3 ～ C 1 2 のアルドース、ケトース、糖アルコールから選ばれる糖の骨格を示し、EP は、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基を示し、n は、平均の繰り返し単位数を示す。〕

【請求項 4】 少なくとも色材および水を含むインクであって、下記の式（1）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体を含むことを特徴とするインク。



〔式中、A は、C 3 ～ C 1 2 のアルドース、ケトース、糖アルコールから選ばれる糖の骨格を示し、EP は、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基を示し、n は、平均の繰り返し単位数を示す。〕

【請求項 5】 前記式（1）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体における平均の繰り返し単位数 n が、0. 5 ～ 1 0 である、請求項 4

に記載のインク。

【請求項 6】 分子量が分布している前記式（1）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体を含有する、請求項 4 に記載のインク。

【請求項 7】 前記式（1）表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体の平均分子量が、1 0 0 0 以下である、請求項 4 に記載のインク。

【請求項 8】 前記式（1）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体における A が、炭素数が 6 以下のグリセルアルデヒド、エリトロース、トレオース、アラビノース、キシロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、タロース又は炭素数が 7 ～ 1 2 のアルドース類と、炭素数が 6 以下のエリスルロース、リブロース、キシルロース、ラクトース、プシコース、タガトース、ソルボース又は炭素数が 7 ～ 1 2 のケトース類と、炭素数が 6 以下のグリセロール、エリスリトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール又は炭素数が 7 ～ 1 2 の糖アルコール類とからなる C 3 ～ C 1 2 の糖類から選ばれた糖の骨格を示すものである、請求項 4 に記載のインク。

【請求項 9】 前記式（1）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体の含有量が、0. 1 ～ 3 0 重量%である、請求項 4 に記載のインク。

【請求項 1 0】 炭素数が 6 以下のグリセルアルデヒド、エリトロース、トレオース、アラビノース、キシロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、タロース又は炭素数が 7 ～ 1 2 のアルドース類と、炭素数が 6 以下のエリスルロース、リブロース、キシルロース、ラクトース、プシコース、タガトース、ソルボース又は炭素数が 7 ～ 1 2 のケトース類と、炭素数が 6 以下のグリセロール、エリスリトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール又は炭素数が 7 ～ 1 2 の糖アルコール類とからなる C 3 ～ C 1 2 の糖類から選ばれる 1 種以上の糖を含有する、請求項 4 に記載のインク。

【請求項 1 1】 前記式（1）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体と、前記 C 3 ～ C 1 2 の糖類との全含有量が、0. 5 ～ 3 0 重量%である、請求項 1 0 に記載のインク。

【請求項 1 2】 2 5 ℃における表面張力が 4 0 mN / m 以下である、請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載のインク。

【請求項 1 3】 ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテルを 0 ～ 2 0 重量％および／または（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルを 0 ～ 1 0 重量％含有する、請求項 4 ～ 1 2 のいずれかに記載のインク。

【請求項 1 4】 炭素数 4 ～ 1 0 の 1，2-アルキレングリコールを 0 ～ 1 0 重量％含有する、請求項 4 ～ 1 2 のいずれかに記載のインク。

【請求項 1 5】 アセチレングリコール系界面活性剤を 0 ～ 5 重量％含有する、請求項 1 4 に記載のインク。

【請求項 1 6】 下記の式（2）で表わされる物質の少なくとも一つを 0 ～ 1 0 重量％含有する、請求項 4 ～ 1 5 のいずれかに記載のインク。



[式中、R は、C 4 ～ 1 0 の分岐を有することがあるアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基を示し、EP は、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基を示し、m は、平均の繰り返し単位数を示す。]

【請求項 1 7】 前記式（2）で表される物質における平均の繰り返し単位数 m が、1 ～ 1 0 であり、存在する場合のプロピレンオキシ基の平均の繰り返し単位数 m が、0.5 ～ 5 である、請求項 1 6 に記載のインク。

【請求項 1 8】 前記色材が、水溶性染料及び／又は水に分散可能にした水溶性顔料である、請求項 4 に記載のインク。

【請求項 1 9】 前記顔料が、表面酸化及び／又は高分子物質の被覆によって水に分散可能とされている、請求項 1 8 に記載のインク。

【請求項 2 0】 インクジェット記録用である、請求項 4 ～ 1 9 のいずれかに記載のインク。

【請求項 2 1】 電歪素子を用いた信号の応答によりインクが吐出するヘッドを有するインクジェット記録装置に用いられるものである、請求項 2 0 に記載のインクジェット記録用インク。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体（以下、「糖



アルキレンオキシ誘導体等」ということもある）、その製法、及びそれを含有するインクに関する。普通紙、再生紙あるいはコート紙に対して高い印字品質が得られるインク、特に、インクジェット記録用インクに好適なインク関する。

#### 【 0 0 0 2 】

##### 【従来の技術】

インクジェット記録は、微細なノズルからインクを小滴として吐出して、文字や図形を被記録体表面に記録する方法である。インクジェット記録方式としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換して、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して被記録体表面に文字や記号を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極近い一部を急速に加熱して泡を発生させて、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、被記録体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

#### 【 0 0 0 3 】

このようなインクジェット記録に用いられるインクには、印字の乾燥性がよいことや印字の滲みがないこと、すべての被記録体表面に均一に印字できること、多色の場合色が混じり合わないことなどの特性が要求されている。ここで、特に問題になるのは、被記録体として紙を用いた場合、その浸透性の違う繊維による滲みの発生が生じやすいということである。

そのために従来からインクの成分について種々の検討がなされた。そして、そのために表面張力を低下させる手段として、米国特許第 5 1 5 6 6 7 5 号明細書に記載のように、ジエチレングリコールモノブチルエーテルを添加したり、米国特許第 5 1 8 3 5 0 2 号明細書に記載のように、アセチレングリコール系の界面活性剤であるサーフィノール 4 6 5（日信化学製）を添加したり、あるいは米国特許第 5 1 9 6 0 5 6 号明細書に記載のように、ジエチレングリコールモノブチルエーテルとサーフィノール 4 6 5 の両方を添加することなどが検討されている。ジエチレングリコールモノブチルエーテルは、例えば米国特許第 3 2 9 1 5 8 0 号明細書に記載されている。あるいは米国特許第 2 0 8 3 3 7 2 号明細書に記載の発明ではジエチレングリコールのエーテル類をインクに用いることなどが検討されている。また、従来のインクジェット記録用インクでは、特開平 3

ー 1 5 2 1 7 0 号公報に記載のように湿潤剤としてポリグリセリンを用いたり、特開平 9 - 3 2 8 6 4 4 号公報に記載のようにポリグリセリンにエチレンオキシ基を付加したものをを用いたり、特開平 4 - 1 8 4 6 5 号公報に記載のようにグリセリンにエチレンオキシ基を付加したものなどがある。

#### 【 0 0 0 4 】

さらに、顔料を用いた例としては、多くは主に表面張力を高く維持し（例えば特開平 4 - 1 8 4 6 5 号公報）浸透性を抑えて紙の表面でのインクのぬれを抑えて印字品質を確保する検討がなされ、実用化されている。また、グリコールエーテル類と顔料との組み合わせは特開昭 5 6 - 1 4 7 8 6 1 のように顔料にトリエチレングリコールモノメチルエーテルを用いた例や特開平 9 - 1 1 1 1 6 5 のようにエチレングリコール、ジエチレングリコールあるいはトリエチレングリコールのエーテル類を用いた例などもある。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の技術ではインクの紙に対する浸透性が低く、紙の表面でぬれを抑える方法では、普通紙、特に多用される再生紙に対しては滲んでしまい、印字の乾燥に時間がかかるため連続印字したときに、印字した紙上のインクが乾きにくくすぐ重ねることができないという課題の他に、多色の印字の場合隣り合った色が混ざり合って文字がにじんでしまうという課題を有していた。

また、再生紙は様々な紙の成分が混じっていて、その浸透速度が異なるものの集合体であるため、それらの浸透速度の差によって滲みやすい。その滲みを低減するため、一般的に紙を加熱する方式などが検討されている。しかし、印字するときに紙その他の被印字物を加熱すると、装置中の加熱部の所定温度まで立ち上げるのに時間がかかったり、装置本体の消費電力が大きくなったり、あるいは、紙、その他の被印字物にダメージを与えたりするという課題がある。

そして、顔料を用いたインクでは被記録媒体として通常のサイズ剤を有する紙等に印字する場合、そのインクにある程度浸透性を付与しないと顔料が紙等の表面に残り、擦過性が悪くなるという課題もある。しかし、表面張力が高いと、均一な印字を行なうためには紙種が制限されたり、印字品質や画質の低下を引き起

こしやすい。

【0006】

そこで、本発明は、このような課題を解決するもので、その目的とするところは、紙などの被記録媒体に対する浸透性が速く、普通紙、特に近年多用される再生紙に対して、特に加熱手段を設けなくても滲みが少ない印字が可能であり、しかも、目詰まりが生じないインクを提供するための新規な添加剤、その添加剤を使用したインク、特に、インクジェットプリンタのヘッド先端で目詰まりしにくいインクジェット記録用インクを提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明のインクの添加剤として有用な新規化合物は、下記の式（1）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体である。



[式中、Aは、C3～C12のアルドース、ケトース、糖アルコールから選ばれる糖の骨格を示し、EPは、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基を示し、nは、平均の繰り返し単位数を示す。]

【0008】

また、本発明の新規化合物である糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体は、前記式（1）における平均の繰り返し単位数nが、0.5～10であることを特徴とする。

【0009】

また、本発明の下記の式（1）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体の製造方法は、C3～C12のアルドース、ケトース、糖アルコールから選ばれる少なくとも一つの糖にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを反応させることを特徴とする。



[式中、Aは、C3～C12のアルドース、ケトース、糖アルコールから選ばれる糖の骨格を示し、EPは、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基を示し、nは、平均の繰り返し単位数を示す。]

【 0 0 1 0 】

また、本発明のインクは、少なくとも色材および水を含むインクであって、下記の式（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体を含むことを特徴とする。



[式中、Aは、C<sub>3</sub>～C<sub>12</sub>のアルドース、ケトース、糖アルコールから選ばれる糖の骨格を示し、EPは、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基を示し、nは、平均の繰り返し単位数を示す。]

【 0 0 1 1 】

また、本発明のインクは、前記式（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体における平均の繰り返し単位数nが、0.5～10であることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

また、本発明のインクは、炭素数が6以下のグリセルアルデヒド、エリトロース、トレオース、アラビノース、キシロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、タロース又は炭素数が7～12のアルドース類と、炭素数が6以下のエリスルロース、リブロース、キシルロース、ラクトース、プシコース、タガトース、ソルボース又は炭素数が7～12のケトース類と、炭素数が6以下のグリセロール、エリスリトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール又は炭素数が7～12の糖アルコール類とからなるC<sub>3</sub>～C<sub>12</sub>の糖類から選ばれる一つ以上の糖を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

また、本発明のインクは、下記の式（２）で表わされる物質の少なくとも一つを0～10重量%含有することを特徴とする。



[式中、Rは、C<sub>4</sub>～10の分岐を有することがあるアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基を示し、EPは、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基を示し、mは、平均の繰り返し単位数を示す。]

【 0 0 1 4 】

## 【発明の実施の形態】

本発明の新規化合物は、下記の式（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体であり、インク及びそれを用いた記録装置（具）、特に、インクジェット記録に用いられるインク及びそれを用いたインクジェット記録装置が、印字の乾燥性がよいことや印字の滲みがないこと、多くの被記録体表面に均一に印字できること、ヘッドでの目詰まりがないことなどの特性が要求されていることに鑑み、鋭意検討していたところ、新たに見いだされたものである。



[式中、Aは、C<sub>3</sub>～C<sub>12</sub>のアルドース、ケトース、糖アルコールから選ばれる糖の骨格を示し、EPは、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基を示し、nは、平均の繰り返し単位数を示す。]

なお、「糖の骨格」とは、糖に結合している水酸基の少なくとも一つから水素が分離した状態を意味するものとする。

## 【0015】

前記式（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体は、インクジェット記録用インク以外に、筆記具用インク、平板印刷用インク、印鑑用インク、インクリボン用インクなどにも用いることができる。

## 【0016】

また、前記式（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体は、人体に対して安全性が高く、透明な粘性の液体であり、保湿性もあり、高沸点・低凝固点であることから、化粧品用の保湿剤として、動植物の研究試験用添加剤として、殺虫剤の誘引用添加剤として、或いは不凍液として用いることもできる。

## 【0017】

本発明の前記式（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体は、C<sub>3</sub>～C<sub>12</sub>のアルドース、ケトース、糖アルコールから選ばれる糖の少なくとも一つにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを反応させることによって製造される。

糖アルキレンオキシ誘導体は、C<sub>3</sub>～C<sub>12</sub>のアルドース、ケトース、糖アル

コールの 3 種の糖類の中から選ばれた 1 種の糖類の中の一つの糖に、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを反応させることによって製造される物質であって、一つの糖に結合したエチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基を少なくとも一つ以上有する物質群を含む混合物として得られる物質である。

糖アルキレンオキシ誘導体の集合体は、上記の糖アルキレンオキシ誘導体の 2 種以上を混合して得られる物質、又は、上記の 3 種の糖類の中から選ばれた二つ以上の糖にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを反応させることによって製造される物質であって、2 種以上の糖のそれぞれに、結合したエチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基を少なくとも一つ以上有する物質群を含む混合物として得られる物質である。

なお、平均の繰返し単位数  $n$  の値は、糖類とエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドの割合、反応温度等の反応条件を適宜選択することにより、容易に調整できる。

また、上記の物質群の中には、一つの糖に結合したエチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基の数や結合位置の異なるものが含まれており、場合によっては、未反応の糖が含まれることもある。

#### 【 0 0 1 8 】

上記の C 3 ～ C 1 2 のアルドース、ケトース、糖アルコールの 3 種の糖類の中の少なくとも一つの糖にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを反応させる際、触媒の存在下、好ましくは、アルカリ触媒の存在下で反応させることが好ましい。

アルカリ触媒としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンなどのアルカノールアミン、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミンなどのアルキルアルカノールアミン、トリメチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミンなどのアルキルアミン、アンモニア、尿素、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{LiOH}$ などの無機塩基などを用いることができる。

また、上記の反応は、不活性雰囲気中に行なうことが好ましい。

更に、上記の糖類の中にはメイラード反応によって変色しやすいものがあるので、変色しにくい糖を用いたり、加熱時間や温度あるいは不活性ガス置換に注意を払って変色しにくいようにする必要がある。

## 【 0 0 1 9 】

前記式（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体におけるエチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基の、平均の、繰り返し単位数  $n$  が、 $0.5 \sim 10$  であるものがインク、特にインクジェット記録用のインクの添加剤として好ましい。

そこで、以下の記載においては、前記（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体を、特にインクジェット記録用のインクに用いた場合を代表的な例として挙げて詳細に説明していくものとするが、勿論、前記（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体の使用は、インクジェット記録用のインクに限られるものではない。

## 【 0 0 2 0 】

本発明のインクは、少くとも水溶性色材、および水を含むインクジェット記録用インクであって、前記式（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体を含むことを特徴とする。

そして、インク中の前記式（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体の平均のくり返し単位数である  $n$  は、 $0.5 \sim 10$  であることが好ましい。 $n$  が、 $0.5$  未満では添加効果が低く、保湿作用が低い目詰まりなどを起こし易くなる。しかし、後述の糖類と併用する場合はこれに限定されない。

また、 $n$  が、 $10$  を超えると、粘土が上昇しインクジェット用のインクとしては使用しづらくなり好ましくない。

## 【 0 0 2 1 】

また、前記式（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体における繰り返し単位（EP）が、エチレンオキシ基および／またはプロピレンオキシ基であって、インク中では分子量の分布を持っていることが好ましく、特に低粘度のインクが必要なときはエチレンオキシ基を有するものを用い、比較的高粘度のインクが必要なときはプロピレンオキシ基を有するものを用いることが好ま

しく、これらの量は適宜選択することができる。

また、分子量の分布を持っている糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体を含有するインクは、ニュートン流体に近づく傾向があり、インクの吐出安定性が向上するので好ましく、重量平均分子量 ( $M_w$ ) / 数平均分子量 ( $M_n$ ) が 2 以上であることが好ましいが、2 未満であることを否定するものではない。

#### 【 0 0 2 2 】

また、前記式 (1) で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体の平均分子量が 1 0 0 0 以下であることが好ましい。平均分子量が 1 0 0 0 を超えると、吐出しない時間を一定時間とってから吐出して印字する「間欠印字特性」が悪くなる。

#### 【 0 0 2 3 】

さらに、前記式 (1) で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体において、A は、C 3 ~ C 1 2 のアルドース、ケトース、糖アルコールの骨格を示し、中でも、炭素数が 6 以下のグリセルアルデヒド、エリトロース、トレオース、アラビノース、キシロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、タロースや炭素数が 6 を超えるアルドース類と、炭素数が 6 以下のエリスルロース、リブロース、キシルロース、ラクトース、プシコース、タガトース、ソルボースや炭素数が 6 を超えるアルドース類と、炭素数が 6 以下のグリセロール、エリスリトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトールや炭素数が 6 を超える糖アルコール類とからなる C 3 ~ C 1 2 の糖類から選ばれた糖の骨格を示すものであることを特徴とする。炭素数が 2 以下のものは、常温では蒸発の可能性があり、炭素数 3 以上のものほど保湿能力がないので、目詰まりを防御する効果が低い。しかし、これらを否定するものではない。さらに炭素数は 1 2 以下のものが好ましい。炭素数が 1 2 を超えるものは、粘度が増加してインクジェット用としては添加量にもよるが使いづらくなる。しかし、これも炭素数 1 2 以上を否定するものではなく、概ね 2 0 % 以下であればよい。

そして、前記式 (1) で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体のインク中における含有量が 0. 1 ~ 3 0 重量% であることが好ましい。

#### 【 0 0 2 4 】



さらに、本発明のインクは、前記式（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体の他に前記のＣ３～Ｃ１２の糖類を併用することができ、そのときには前記式（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体と前記のＣ３～Ｃ１２の糖類の合計量が０．５～３０重量％であることが好ましい。それらの含有量が、０．５重量％未満では保湿の効果が低く目詰まりしやすく、また、３０重量％を超えると粘度が増加してインクジェット用としては使いづらい。より好ましくは、３～１５重量％である。前記式（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はその集合体と併用する場合の糖類としては、具体的には、グリセルアルデヒド、エリトロース、トレオース、アラビノース、キシロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、タロース、エリスルロース、リブロース、キシルロース、ラクトース、プシコース、タガトース、ソルボース、グリセロール、エリスリトール、キシリトール、ソルビトールマンニトール、トレハロース、コージビオース、ニグロース、マルトース、イソマルトース、イソトレハロース、ソフォロース、ラミナリビオース、セロビオース、ゲンチビオース、Ｎ－アセチルグルコサミン、グルコサミン、３，６－アンヒドロガラクトース、カルボキシメチルグルコース、フラクトオリゴ糖、イソマルトオリゴ糖、ゲンチオリゴ糖、直鎖オリゴ糖、乳果オリゴ糖、大豆オリゴ糖、キシロオリゴ糖、キチン・キトサンオリゴ糖、ペクチンオリゴ糖、アガロオリゴ糖、イヌリオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、ラクトシュクロース、ラクツロース、ラクチトール、パラニチット、還元水飴、ペクチン、アラビアガム、グアーガム、ローカストビーンガム、カラギーナン、アルギン酸塩、プルラン、キサンタンガム、カードランおよびポリデキストロースなどの一般的な糖類が挙げられる。

#### 【 0 0 2 5 】

また、本発明のインクの２５℃における表面張力が４０ｍＮ／ｍ以下であることが好ましい。表面張力が４０ｍＮ／ｍを超えると浸透性が低下し、紙などの媒体上での乾燥に時間がかかったり、多色の場合に色が混ざり合うブリード現象を起し易い。より好ましくは２８～３５ｍＮ／ｍである。

#### 【 0 0 2 6 】

また、本発明のインクは、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル

を 0 ～ 2 0 重量% および / または (ジ) プロピレングリコールモノブチルエーテルを 0 ～ 1 0 重量% 含むことが好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

さらに、本発明のインクは、炭素数 4 ～ 1 0 の 1, 2 - アルキレングリコールを 0 ～ 1 0 重量% 含むことが好ましい。炭素数 4 ～ 1 0 の 1, 2 - アルキレングリコールを添加することによって滲みを低減できる。特に 1, 2 - ペンタンジオールおよび 1, 2 - ヘキサンジオールが好ましい。含有量は、0 ～ 1 0 重量% が好ましいが、0 % は、他の浸透剤を含む場合である。1 0 重量% を超えても浸透性はそれ以上変わらないので 1 0 重量% までが低粘度化のため好ましい。1, 2 - ペンタンジオールの場合は、3 ～ 1 0 重量% が好ましく。1, 2 - ヘキサンジオールの場合は、0. 5 ～ 5 重量% が好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

また、本発明のインクは、アセチレングリコール系界面活性剤を 0 ～ 5 重量% 含むことが好ましい。アセチレングリコール系界面活性剤を添加することで滲みを低減できる。特に、オルフィン E シリーズ (日信化学社製)、サーフィノールシリーズ (日信化学社製) 類がよい。その含有量は、0 ～ 5 重量% であるが、0 % は、他の浸透剤を含む場合である。5 重量% を超えても浸透性はそれ以上変わらないので、5 重量% までが低粘度化のため好ましい。より好ましくは、0. 5 ～ 2 重量% である。

## 【 0 0 2 9 】

さらに、本発明のインクは、下記の式 (2) で表わされる物質を 0 ～ 1 0 重量% 含むことが好ましい。



[式 (2) において、R は、炭素数 4 ～ 1 0 のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基が好ましく、特に分岐アルキル基が好ましい。(EP) はエチレンオキシ基及び / またはプロピレンオキシ基であり、m は、平均の繰り返し単位数である。]

インク系中に存在する式 (2) で表わされる物質の m の平均値は、少なくとも 1 以上、好ましくは 1 ～ 1 0 であり、存在する場合のプロピレンオキシ基の平均

の繰り返し単位数は0.5以上、好ましくは0.5～5である。式(2)で表わされる物質の含有量0%は、他の浸透剤を含む場合であり、10重量%を超えても浸透性はそれ以上変わらないので10重量%までが低粘度化のためには好ましく、より好ましくは、0.5～6重量%である。

#### 【0030】

さらに、本発明のインクは、色材が水溶性染料及び／又は水に分散可能にした水溶性顔料であることを特徴とする。染料や顔料には水溶性と油溶性があるが、水溶性にしてあることが好ましい。

また、本発明のインクに用いる顔料は、公知の手段で表面酸化及び／又は高分子物質の被覆によって水に分散可能とされていることができる。

顔料には、界面活性剤や高分子物質からなる分散剤を用いて水に分散されるもの、表面酸化により水に分散可能とされたもの、高分子物質で被覆され水に分散可能とされたもの等があるが、表面酸化されたもの及び／又は高分子物質で被覆されたものがインクの吐出安定性、低粘度化などの観点からインクジェット用としては好ましい。また、表面酸化されたもの及び／又は高分子物質で被覆されたものは、分散剤で分散させたものより過酷な条件に耐え、高温や低温でも安定な使用範囲の広いインクジェット記録用インクとすることができる。

#### 【0031】

そして、本発明のインクが、電歪素子を用いた信号の応答によりインクが吐出するヘッドを有するインクジェット記録装置に用いられるインクであることが好ましい。インクジェット方式でのインクの吐出にはピエゾ素子などの電歪素子を用いたもの、急速な加熱により泡を発生させてその泡の体積膨張によるものなどがあるが、本発明のインクは、電歪素子を用いた信号の応答によりインクが吐出するヘッドを有するインクジェット記録装置に用いられた場合に特に効果があり、目詰まりや吐出の安定性が確保される。

#### 【0032】

本発明のインクは、その他の成分として、防腐剤、酸化防止剤、導電率調整剤、pH調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、酸素吸収剤等の添加剤を適宜含むことができる。

## 【 0 0 3 3 】

本発明のインクにおいては、主にインクのノズル前面での乾燥を抑えるために水溶性のあるグリコール類を添加することが好ましく、その例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1、3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、3-ブタンジオール、1、2-ペンタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、2-ヘキサンジオール、1、6-ヘキサンジオール、1、2、6-ヘキサントリオール、1、8-オクタンジオール、1、2-オクタンジオール、グリセロール、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールなどがある。

## 【 0 0 3 4 】

また、本発明のインクは、ノズル前面でインクが乾燥して詰まることを抑制するために、多くの種類の糖類を含むこともできる。単糖類および多糖類があり、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の他にアルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類を用いることができる。

## 【 0 0 3 5 】

また、本発明のインクにおいては、その他に水と相溶性を有し、インクに含まれる水との溶解性の低いグリコールエーテル類やインク成分の溶解性を向上させ、さらに被記録体、例えば紙に対する浸透性を向上させ、あるいはノズルの目詰まりを防止するために含むことのできるものとして、炭素数1から4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*i*s o-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*i*s o-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*

ーブチルエーテル、ジエチレングリコールモノー $n$ ーブチルエーテル、トリエチレングリコールモノー $n$ ーブチルエーテル、エチレングリコールモノー $t$ ーブチルエーテル、ジエチレングリコールモノー $t$ ーブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノー $t$ ーブチルエーテル、プロピレングリコールモノー $n$ ープロピルエーテル、プロピレングリコールモノー $i s o$ ープロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノー $n$ ープロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノー $i s o$ ープロピルエーテル、プロピレングリコールモノー $n$ ーブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノー $n$ ーブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホランなどが挙げられ、これらを適宜選択して含有させることができる。

#### 【0036】

また、本発明のインクは、さらに浸透性を制御するため、他の界面活性剤を含むことも可能である。含有される界面活性剤としては、後記の実施例に示すインクとの相溶性のよい界面活性剤が好ましく、界面活性剤の中でも浸透性が高く安定なものがよい。その例としては、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などがあげられる。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシ

エチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのエステル系、その他フッ素アルキルエステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩などの含フッ素系界面活性剤などがある。

## 【 0 0 3 7 】

また、本発明のインクは、例えば、防腐剤・防かび剤として安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1, 2-ジベンジソチアゾリン-3-オン（ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセルTN）などを含有することもできる。

## 【 0 0 3 8 】

また、本発明のインクは、pH調整剤、溶解助剤あるいは酸化防止剤としてジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミンなどのアルカノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ジエチルエタノールアミンなどのアルキルアルカノールアミン、モルホリンなどのアミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他磷酸塩など、あるいはN-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ピウレット、ジメチルピウレット、テトラメチルピウレットなどのピウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩などを含有することもできる。

## 【 0 0 3 9 】

さらに、本発明のインクは、粘度調整剤として、ロジン類、アルギン酸類、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポ

リピニルピロリドン、アラビアゴムスターチなどを含有することもできる。

【 0 0 4 0 】

また、本発明のインクは、インクの吐出が電歪素子による応答によるヘッドを有するインクジェット記録装置に用いられることが好ましい。ヘッド部を加熱する方式のインクジェット記録装置ではインクに含まれる色剤やその他の成分が分解されてヘッドが詰まりやすくなってしまう弊害が出てしまう。電歪素子による応答によるヘッドを有するインクジェット記録装置に用いられる場合にはこのような問題が生じないので、本発明のインクが安定的に用いられることができる。

【 0 0 4 1 】

本発明のインクにおいて、色料等の固形物の量が比較的多く用いられる場合には、長い時間吐出しないノズルはノズル前面でインクが乾燥して増粘するため、印字が乱れる現象が出易い。しかし、インクがノズルの前面で吐出しない程度に微動させることによって、インクが攪拌されてインクの吐出を安定的に行なうことができる。これを行なうためには電歪素子によることが制御しやすい。ノズル近傍を急速に加熱する方法は泡を発生させるため、このような制御はできない。したがって、この機構を用いて本発明のインクを用いることで、インク中の色材濃度を多くすることができ、色材が顔料である場合、エマルジョン等の泡立ちやすい物質を用いても色濃度を高くして、しかも安定的にインクを吐出することが可能となる。

【 0 0 4 2 】

本発明のインクにおいては、色材が顔料である場合高分子微粒子からなる水溶性のエマルジョンが添加されることが好ましい。

その添加量は、インク中に、高分子微粒子の正味量として1重量%以上10重量%以下含有される量である。1重量%未満では耐擦性の向上の効果が少なく、10重量%を越えるとインクの粘度が上昇してインクジェット記録用インクとしては使用しにくくなる。

本発明のインクに含有され得る高分子微粒子A～Dは、以下のようにして作成することができる。

【 0 0 4 3 】

高分子微粒子A：反応容器に滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備え、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70℃で、重合開始剤の過硫酸カリを0.2部を添加しておく。この水溶液に、イオン交換水7部にラウリル硫酸ナトリウムを0.05部、スチレン5部、テトラヒドロフルフリルアクリレート6部、ブチルメタクリレート5部およびt-ドデシルメルカプタン0.02を入れたモノマー溶液を、70℃で滴下して反応させて1次物質を作成する。その1次物質に、過硫酸アンモニウム10%溶液2部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水30部、ラウリル硫酸カリ0.2部、スチレン30部、ブチルメタクリレート15部、ブチルアクリレート16部、アクリル酸2部、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート1部、t-ドデシルメルカプタン0.5部よりなる反応液を70℃で攪拌しながら添加して重合反応させた後、アンモニアで中和しpH8~8.5にして0.3 $\mu$ mのフィルターでろ過した高分子微粒子水溶液を作成した。これをエマルジョンAとする。

## 【0044】

高分子微粒子B：反応容器に滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備え、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70℃で、重合開始剤の過硫酸カリを0.2部を添加しておく。この水溶液に、イオン交換水7部にラウリル硫酸ナトリウムを0.05部、スチレン10部、ブチルメタクリレート10部およびt-ドデシルメルカプタン0.02部を入れたモノマー溶液を、70℃で滴下して反応させて1次物質を作成する。その1次物質に、過硫酸アンモニウム10%溶液2部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水30部、ラウリル硫酸カリ0.2部、スチレン35部、ブチルメタクリレート25部、アクリル酸10部、ビスフェノールAジメタクリレート1部、t-ドデシルメルカプタン0.5部よりなる反応液を70℃で攪拌しながら添加して重合反応させた後、アンモニアで中和しpH8~8.5にして0.3 $\mu$ mのフィルターでろ過した高分子微粒子水溶液を作成した。これをエマルジョンBとする。

## 【0045】

高分子微粒子C：反応容器に滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備え、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70℃で、



重合開始剤の過硫酸カリを 0.2 部を添加しておく。この水溶液に、イオン交換水 7 部にラウリル硫酸ナトリウムを 0.05 部、スチレン 15 部、ベンジルメタクリレート 6 部、ブチルメタクリレート 10 部および  $\alpha$ -ブチルメルカプタン 0.02 を入れたモノマー溶液を、70℃に滴下して反応させて 1 次物質を作成する。その 1 次物質に、過硫酸アンモニウム 10% 溶液 2 部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水 30 部、ラウリル硫酸カリ 0.2 部、スチレン 30 部、ブチルメタクリレート 15 部、アクリル酸 10 部、トリエタノールプロパントリメタクリレート 1 部、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート 1 部、 $\alpha$ -ブチルメルカプタン 0.5 部よりなる反応液を 70℃で攪拌しながら添加して重合反応させた後、アンモニアで中和し pH 8~8.5 にして 0.3  $\mu$ m のフィルターでろ過した高分子微粒子水溶液を作成した。これをエマルジョン C とする。

## 【0046】

高分子微粒子 D : 反応容器に滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備え、イオン交換水 100 部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気 70℃で、重合開始剤の過硫酸カリを 0.2 部を添加しておく。この水溶液に、イオン交換水 7 部にラウリル硫酸ナトリウムを 0.05 部、スチレン 15 部、ブチルメタクリレート 15 部および  $\alpha$ -ブチルメルカプタン 0.02 部を入れたモノマー溶液を、70℃に滴下して反応させて 1 次物質を作成する。その 1 次物質に、過硫酸アンモニウム 10% 溶液 2 部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水 30 部、ラウリル硫酸カリ 0.2 部、スチレン 30 部、ブチルメタクリレート 15 部、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート 1 部、 $\alpha$ -ブチルメルカプタン 0.6 部よりなる反応液を 70℃で攪拌しながら添加して重合反応させた後、アンモニアで中和し pH 8~8.5 にして 0.3  $\mu$ m のフィルターでろ過した高分子微粒子水溶液を作成した。これをエマルジョン D とする。

## 【0047】

このようにして作成されるエマルジョン中の高分子微粒子を形成するためのモノマーとしては、スチレン、テトラヒドロフルフリルアクリレートおよびブチルメタクリレートの他に ( $\alpha$ 、2、3 または 4) -アルキルスチレン、( $\alpha$ 、2、3 または 4) -アルコキシスチレン、3、4 -ジメチルスチレン、 $\alpha$ -フェニル

スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノ（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、その他アルキル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のジエチレングリコールまたはポリエチレングリコールの（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、その他含フッ素、含塩素、含珪素（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、マレイン酸アミド、（メタ）アクリル酸等の1官能の他に架橋構造を導入する場合は（モノ、ジ、トリ、テトラ、ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサジオール、1、8-オクタンジオールおよび1、10-デカンジオール等の（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリン（ジ、トリ）（メタ）アクリレート、ビスフェノールAまたはFのエチレンオキシド付加物のジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

#### 【0048】

このような高分子微粒子を形成する際の乳化剤としては、ラウリル硫酸ナトリウムやラウリル硫酸カリの他にアニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤および両性界面活性剤を用いることができ、前記のインクに添加することができる界面活性剤類を用いることもできる。

#### 【0049】

前記の高分子微粒子を形成する際の重合開始剤としては、過硫酸カリや過硫酸ア

ンモニウムその他に、過流酸水素やアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジブチル、過酢酸、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロキシパーオキシド、パラメンタンヒドロキシパーオキシドなどを用いることができた。重合のための連鎖移動剤としては、*t*-ドデシルメルカプタンの他に *n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、キサントゲン類であるジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジスルフィド、あるいはジペンテン、インデン、1、4-シクロヘキサジエン、ジヒドロフラン、キサンテンなどを用いることができる。

## 【 0 0 5 0 】

前記式(2)で表わされる物質は、例えば、次のようにして作成される。

アルコール(例えばイソプロピルアルコール)にアルカリ触媒(例えばNaOH)を添加し、エチレンオキシドガス及び／又はプロピレンオキシドガスを導入し付加反応させ、得られた物質から未反応のエチレンオキシドガス及び／又はプロピレンオキシドガスを除去し、また残存するアルカリを除去して精製した反応生成物を得る。反応生成物は、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドの結合割合の異なるものの混合物として得られ、平均の繰返し単位数 *m* の値は、少なくとも1.0以上であり、存在する場合のプロピレンオキシ基の平均の繰返し単位数 *m* の値が、0.5以上であることが好ましい。勿論、繰返し単位数 *m* の値が同じもののみを分離して使用することもできる。

## 【 0 0 5 1 】

## 【実施例】

次に、本発明の実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。

## 【 0 0 5 2 】

## &lt;実施例1&gt;

合成例1 (アルドースであるグルコースを用いる場合)

耐熱ガラス容器に所定量の糖であるグルコースとアルカリ触媒であるNaOHを入れ、供給管を通じて内部を不活性ガスのアルゴンで置換する、次に、反応容器を攪拌しながら110℃～130℃に昇温し糖であるグルコースを融解させ、

反応予定量のエチレンオキシドガスを徐々に導入する。そして、その温度のまま 4 時間攪拌する。反応終了後残存するエチレンオキシドガスを除去するため真空乾燥する。また、残存するアルカリを除去するため、水を加えて水溶液にし、珪藻土を積層したろ紙を通過させて反応生成物の水溶液を得る。

グルコース 1 モルに対してエチレンオキシドを 3.5 モル付加する量導入して反応させたところ、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）の測定で、未反応のグルコースが 5 重量%（以下%と示す）、エチレンオキシド 1 付加物が 15%、エチレンオキシド 2 付加物が 30%、エチレンオキシド 3 以上の付加物が 50%であった。未反応のグルコースを分離し、エチレンオキシドが平均で 3.3 モル付加されたグルコースエチレンオキシ誘導体を得られた。

#### 【0053】

##### <実施例 2>

合成例 2（アルドースであるエリトロースを用いる場合）

合成例 1 において糖をエリトロースに代え、アルカリ触媒をトリエタノールアミンに代えた以外は同様の方法で反応生成物の水溶液を得る。

エリトロース 1 モルに対してエチレンオキシドを 2.5 モル付加する量導入して反応させたところ、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）の測定で、未反応のエリトロースが 15%、エチレンオキシド 1 付加物が 35%、エチレンオキシド 2 付加物が 30%、エチレンオキシド 3 以上の付加物が 20%であった。未反応のエリトロースを分離し、エチレンオキシドが平均で 2.4 モル付加されたエリトロースエチレンオキシ誘導体を得られた。

#### 【0054】

##### <実施例 3>

合成例 3（ケトースであるキシロースを用いる場合）

合成例 1 において糖をキシロースに代え、アルカリ触媒を KOH に代え、不活性ガスを窒素に代えた以外は同様の方法で反応生成物の水溶液を得る。

キシロース 1 モルに対してエチレンオキシドを 2.0 モル付加する量導入して反応させたところ、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）の測定で、未反応のキシロースが 25%、エチレンオキシド 1 付加物が 35%、エ

チレンオキシド 2 付加物が 2 5 %、エチレンオキシド 3 以上の付加物が 1 5 % であった。未反応のキシロースを分離し、エチレンオキシドが平均で 1. 9 モル付加されたキシロースエチレンオキシ誘導体を得られた。

【 0 0 5 5 】

#### < 実施例 4 >

合成例 4 ( ケトースであるフラクトースを用いる場合 )

合成例 3 において、糖をフラクトースに代え、アルカリ触媒をモノエタノールアミンに代えた以外は同様の方法で反応生成物の水溶液を得る。

フラクトース 1 モルに対してエチレンオキシドを 3. 0 モル付加する量導入して反応させたところ、GPC ( ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ) の測定で、未反応のフラクトースが 5 %、エチレンオキシド 1 付加物が 3 0 %、エチレンオキシド 2 付加物が 2 0 %、エチレンオキシド 3 以上の付加物が 4 5 % であった。未反応のフラクトースを分離し、エチレンオキシドが平均で 2. 8 モル付加されたフラクトースエチレンオキシ誘導体を得られた。

【 0 0 5 6 】

#### < 実施例 5 >

合成例 5 ( 糖アルコールであるキシリトールを用いる場合 )

合成例 3 において、糖をキシリトールに代え、アルカリ触媒を尿素に代え、エチレンオキシドの代わりにプロピレンオキシドをガス状で導入し、同様の方法でプロピレンオキシド付加物を得た後、さらにエチレンオキシドガスを導入して同様の方法でさらにエチレンオキシドの付加された反応生成物の水溶液を得る。

キシリトール 1 モルに対してプロピレンオキシド 1 モル、エチレンオキシド 3 モル付加する量導入して反応させたところ、GPC ( ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ) の測定で、未反応のキシリトールが 5 %、プロピレンオキシド 1 付加物が 5 %、エチレンオキシド 1 付加物が 1 5 %、プロピレンオキシド 2 付加物が 5 %、エチレンオキシド 2 付加物が 1 0 %、プロピレンオキシド 3 以上付加物が 5 %、エチレンオキシド 3 以上付加物が 2 0 %、プロピレンオキシド 1 でエチレンオキシド 2 以上付加物が 1 5 %、プロピレンオキシド 1 でエチレンオキシド 3 以上の付加物が 1 0 %、プロピレンオキシド 2 以上でエチレンオキシド

1 以上の付加物が 1 0 % であった。未反応のキシリトールを分離し、プロピレンオキシドが平均で 1. 0 付加されたキシリトールプロピレンオキシ誘導体とエチレンオキシドが平均で 2. 9 モル付加されたキシリトールエチレンオキシ誘導体とからなるキシリトールアルキレンオキシ誘導体の集合体を得られた。

## 【 0 0 5 7 】

## &lt; 実施例 6 &gt;

合成例 6 (糖アルコールであるソルビトールを用いる場合)

合成例 3 において、糖をソルビトールに代え、アルカリ触媒をトリプロパノールアミンに代えた以外は同様の方法で反応生成物の水溶液を得る。

ソルビトール 1 モルに対してエチレンオキシドを 3. 0 モル付加する量導入して反応させたところ、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の測定で、未反応のソルビトールが 5 %、エチレンオキシド 1 付加物が 3 0 %、エチレンオキシド 2 付加物が 2 0 %、エチレンオキシド 3 以上の付加物が 4 5 % であった。未反応のソルビトールを分離し、エチレンオキシドが平均で 2. 9 モル付加されたソルビトールエチレンオキシ誘導体を得られた。

## 【 0 0 5 8 】

なお、前記のようにして得られた反応生成物 [式 (1) で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体] をインクに使用する場合には、水溶液の状態で添加してもよいし、乾燥させて用いてもよい。

次に、前記のようにして得られた式 (1) で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体をインクに含有させた実施例について詳細に説明する。

以下の実施例においては、水溶性の色材として染料を用いる場合と顔料を用いる場合および染料と顔料を用いる場合がある。

以下の実施例において使用の水溶性顔料 1 ~ 4 は、粒径 1 0 ~ 3 0 0 n m のカーボンブラックの表面を酸化による分散処理して末端がカルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基などがある構造のものである。

なお、( ) 中にそれぞれの平均粒径を n m 単位で示す。

水溶性染料 1 は、ダイレクトブラック 1 5 4 であり、水溶性染料 2 は、ダイレクトイエロー 1 3 2 であり、水溶性染料 3 は、ダイレクトブルー 8 6 であり、水

溶性染料 4 は、アシッドレッド 5 2 である。

【 0 0 5 9 】

< 実施例 7 >

	添加量 (重量%)
水溶性顔料 1 ( 9 5 )	5 . 0
実施例 1 でえられた物質	7 . 0
式 ( 2 ) の物質 ( 1 )	3 . 0
D E G m B E	5 . 0
オルフィン S T G	0 . 8
高分子微粒子 A	3 . 0
トリエチレングリコール	1 0 . 0
マルチトール	2 . 0
2 - ピロリドン	2 . 0
トリエタノールアミン	0 . 8
イオン交換水	残量

尚、式 ( 2 ) の物質 ( 1 ) は、R がイソペンタノール基であり、m は 5 . 5 であり、R にプロピレンオキシが 1 . 5、エチレンオキシが 4 付加した構造である。

D E G m B E : ジエチレングリコールモノブチルエーテル

オルフィン S T G : アセチレングリコール系界面活性剤 (日信化学工業株式会社製)

(インクの 2 5 ℃における表面張力は、3 0 m N / m である。)

【 0 0 6 0 】

< 実施例 8 >

	添加量 (重量%)
水溶性顔料 2 ( 8 5 )	4 . 5
実施例 2 でえられた物質	1 0 . 0
式 ( 2 ) の物質 ( 2 )	1 . 5
D P G m B E	3 . 0
D E G m B E	5 . 0

オルフィン E 1 0 1 0	1. 0
高分子微粒子 A	3. 0
ジプロピレングリコール	5. 0
ラクトシュクロース	5. 0
グリセロール	2. 0
サーフィノール 4 6 5	1. 2
トリエタノールアミン	0. 9
イオン交換水	残量

尚、式 (2) の物質 (2) は、R がイソヘプタノール基であり、m は 4. 5 であり、R にプロピレンオキシが 1. 0、エチレンオキシが 3. 5 付加した構造である。

D P G m B E : ジプロピレングリコールモノブチルエーテル

オルフィン E 1 0 1 0 : アセチレングリコール系界面活性剤 (日信化学工業株式会社製)

サーフィノール 4 6 5 : アセチレングリコール系界面活性剤 (エアプロダクツ (米国) 社製)

(インクの 2 5 °C における表面張力は、3 1 mN / m である。)

【 0 0 6 1 】

# < 実施例 9 >

	添加量 (重量%)
水溶性顔料 3 (9 0)	5. 5
実施例 3 でえられた物質	6. 5
P G m B E	3. 5
T E G m B E	5. 0
サーフィノール 1 0 4	0. 3
高分子微粒子 B	1 0. 0
ジエチレングリコール	7. 0
チオジグリコール	3. 5
1, 6 - ヘキサンジオール	5. 0



ジエチルエタノールアミン 1. 0

水酸化カリウム 0. 1

イオン交換水 残量

P G m B E : プロピレングリコールモノブチルエーテル

T E G m B E : テトラエチレングリコールモノブチルエーテル

サーフィノール 1 0 4 : アセチレングリコール系界面活性剤 (エアプロダクツ  
(米国) 社製)

(インクの 2 5℃における表面張力は、2 9 mN/mである。)

【 0 0 6 2 】

<実施例 1 0>

添加量 (重量%)

水溶性顔料 4 ( 8 0 ) 5. 0

水溶性染料 1 1. 0

実施例 4 でえられた物質 8. 0

D E G m B E 5. 0

T E G m B E 5. 0

高分子微粒子 C 1. 0

グリセロール 1 0. 0

テトラエチレングリコール 4. 0

1、5-ペンタンジオール 2. 0

ジメチル-2-イミダゾリジノン 2. 0

安息香酸ナトリウム 0. 1

トリエタノールアミン 0. 7

イオン交換水 残量

(インクの 2 5℃における表面張力は、3 3 mN/mである。)

【 0 0 6 3 】

<実施例 1 1>

添加量 (重量%)

水溶性顔料 1 ( 1 0 5 ) 3. 0

水溶性染料 1	1. 0
実施例 5 でえられた物質	4. 0
D E G m B E	9. 0
オルフィン S T G	0. 3
高分子微粒子 D	1. 0
グリセロール	1 0. 0
トリエタノールアミン	0. 9
イオン交換水	残量

(インクの 2 5℃における表面張力は、3 1 mN / m である。)

【 0 0 6 4 】

< 実施例 1 2 >

添加量 (重量%)

水溶性染料 2	5. 0
実施例 6 でえられた物質	5. 0
D P G m B E	4. 0
D E G m B E	8. 0
グリセロール	1 5. 0
チオジグリコール	2. 0
1、5 - ペンタンジオール	1. 0
トリエタノールアミン	0. 9
イオン交換水	残量

(インクの 2 5℃における表面張力は、3 1 mN / m である。)

【 0 0 6 5 】

< 実施例 1 3 >

添加量 (重量%)

水溶性染料 3	5. 0
実施例 1 でえられた物質	3. 0
実施例 3 でえられた物質	2. 0
式 (2) の物質 (3)	5. 0

グリセロール	5. 0
フラクトース	5. 0
トリメチロールプロパン	1. 0
トリメチロールエタン	1. 0
サーフィノール 4 6 5	1. 0
トリエタノールアミン	0. 5
KOH	0. 0 5
イオン交換水	残量

尚、式 (2) の物質 (3) は、R がメチルイソブチルカルビノール基であり、R にプロピレンオキシが 1. 5、エチレンオキシが 4. 5 付加した構造である。

(インクの 2 5℃における表面張力は、3 2 mN/m である。)

【0 0 6 6】

#### <実施例 1 4>

	添加量 (重量%)
水溶性染料 4	5. 5
実施例 2 でえられた物質	4. 0
実施例 5 でえられた物質	4. 0
DEGmBE	1 0. 0
グリセロール	5. 0
ジエチレングリコール	5. 0
テトラプロピレングリコール	5. 0
トリエタノールアミン	0. 9
トリプロパノールアミン	0. 1
イオン交換水	残量

(インクの 2 5℃における表面張力は、3 0 mN/m である。)

【0 0 6 7】

比較例に用いたインクの組成は以下のとおりである。比較例で示す顔料はランダム共重合型スチレンアクリル酸系分散剤を用いて分散させたカーボンブラックを用いた。顔料の平均粒径を nm 単位で ( ) 中に示す。

【0068】

<比較例1>

添加量（重量％）	
水溶性顔料 9（90）	5.0
グリセリン	10.0
アクリルースチレン分散剤	3.0
非イオン系界面活性剤	
ノイゲン EA160（第一工業製薬株式会社）	1.0
イオン交換水	残量

【0069】

<比較例2>

添加量（重量％）	
水溶性染料（フードブラック2）	5.5
DEGmME	7.0
ジエチレングリコール	10.0
2-ピロリドン	5.0
イオン交換水	残量
DEGmME：ジエチレングリコールモノメチルエーテル	

【0070】

<比較例3>

添加量（重量％）	
水溶性顔料 11（110）	5.5
水溶性染料（フードブラック2）	2.5
ジエチレングリコール	10.0
ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル	1.0
イオン交換水	残量

【0071】

なお、実施例中の残量の水の中にはインクの腐食防止のため例えばアビシア社（英国）のプロキセルXL-2を0.1から1％、インクジェットヘッド部材の

腐食防止のためベンゾトリアゾールを0.001から0.05%、インク系中の金属イオンの影響を低減するためにエチレンジアミン-4-酢酸-2-ナトリウム塩(EDTA)を0.01から0.03%添加した。

## 【0072】

上記の実施例1～14及び比較例1～3のインクを、セイコーエプソン株式会社製のインクジェットプリンターMJ-930Cを用いて下記の用紙にA4版アルファベット及び数字を印字して得た記録物について、目視観察による滲みの評価を行ない、下記の基準によって判定し、その結果を表1に示す。

A:極めてよい、B:よい、C:悪い、D:極めて悪い

なお、これらの評価に用紙は、ヨーロッパ、アメリカおよび日本の市販されている普通の紙でConqueror紙、Favorit紙、Modo Copy紙、Rapid Copy紙、EPSON EPP紙、Xerox 4024紙、Xerox 10紙、Neenha Bond紙、Ricopy 6200紙、やまゆり紙、Xerox R紙である。

## 【0073】

【表1】

	実 施 例								比 較 例		
	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3
Conqueror	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C
Favorit	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	D
Modo Copy	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Rapid Copy	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
EPSON EPP	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	D
Xerox P	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Xerox 4024	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Xerox 10	A	A	A	A	A	A	A	A	B	D	D
Neenha Bond	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Ricopy 6200	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	D
Yamayuri	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	D
Xerox R	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D

## 【0074】

表 1 の結果から明らかなように、比較例で用いるようなインク、即ち、前記式 (1) で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体を含まないインクは、印字品質が悪く、本発明のインクを用いると印字品質が良好なことが分かる。また、実施例 7 ~ 1 4 において式 (2) の物質を添加しない場合は滲みが増加して、添加した場合より印字品質は低下したことが認められる。

また、本発明のインクは、前記式 (1) で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体を含有していることによって、電歪素子を用いた信号の応答によりインクが吐出するヘッドを有するインクジェット記録装置に用いた際に、目詰まりが改善されることが認められた。例えば、実施例 7 の組成で M J 9 3 0 C を用い 6 0 ° C で相対湿度 4 0 % で 1 週間放置した場合 3 回以下のクリーニング (エプソン製のプリンターに通常備わった機構の一つで、詰まったノズル等を回復させるため適量インクを吸引するモード) で全ノズル復帰したが、前記式 (1) で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体を添加しない場合は 3 回以上のクリーニングが必要であった。また、本実施例 7 の他に実施例 8 ~ 1 3 のインクを用いて同様の実験を行なってもほぼ同様の結果であった。

#### 【 0 0 7 5 】

以上のように、本発明のインクを用いて記録した印字画像は、紙等の被記録体に対する滲みが低減され、高品質であり、また、電歪素子を用いた信号の応答によりインクが吐出するヘッドを有するインクジェット記録装置に用いても目詰まりなどがおこりにくい実用性の高いインク、即ち、インクジェット記録用インクとして好適なインクを提供することができる。

また、従来インクの作成の際に使用されている糖類は、多くが粉体や個体であり、不純物の混入など作業性が悪いが、本発明におけるように、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを付加した式 (1) で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体は、融点が低下し、液体状態で用いることができるので作業性が向上するという効果もある。

#### 【 0 0 7 6 】

##### 【発明の効果】

以上述べたように、本発明の前記式 (1) で表される糖アルキレンオキシ誘導

体又はそれらの集合体は、インクに対し、優れた印字品質、目詰まりの改善をもたらす。本発明により、印字品質、目詰まりの改善に優れたインク、特にインクジェット記録用インクに好適なインクをもたらすことのできる新規物質を提供することができる。

また、前記式(1)で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体をインクに含有させることにより、従来不十分であった普通紙、特に再生紙に対しても滲まない印字が可能であり、目詰まりが生じにくいインク、特に、インクジェット記録装置のヘッド先端でも目詰まりが生じにくいインクジェット記録用インクを提供することができるという優れた効果を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インク添加剤として有用な新規物質の提供及び印字品質が高く、再生紙に対しても滲みが少ない印字が可能で、目詰まりしにくいインクの提供。

【解決手段】 下記式（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体、及び少くとも色材および水を含出し、下記式（１）で表される糖アルキレンオキシ誘導体又はそれらの集合体を含出しするインクジェット記録用インク。



〔式中、Aは、C 3 ～C 1 2 のアルドース、ケトース、糖アルコールの骨格を示し、EPは、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基を示し、nは、平均の繰返し単位数を示す。〕

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002369]

1. 変更年月日	1990年 8月20日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
氏 名	セイコーエプソン株式会社